

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-272865

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2002-076092

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2002

(72)Inventor : SAITO TAKASHI
MAEDA SHINICHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that is superior in uniformity, high luminous intensity, stability, and low power consumption of light emission.

SOLUTION: In the organic electroluminescent element which has an organic layer between a positive electrode and a negative electrode opposed to each other, the organic layer contains an indole derivative trimer (specifically, carboxyl group substituted indole, sulfonic acid group substituted indole, cyano group substituted indole, nitro group substituted indole, amino group substituted indole, halogen group substituted indole or the like are preferable in practical use, and cyano group substituted indole, earboxyl group substituted indole, and sulfonic acid group substituted indole are especially preferable).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-272865

(P2003-272865A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 4 0	C 0 9 K 11/06	6 4 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B D
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-76092(P2002-76092)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 齋藤 隆司

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 前田 晋一

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光性の均一性、高輝度、安定性、低消費電力性に優れた有機電界発光素子の提供。

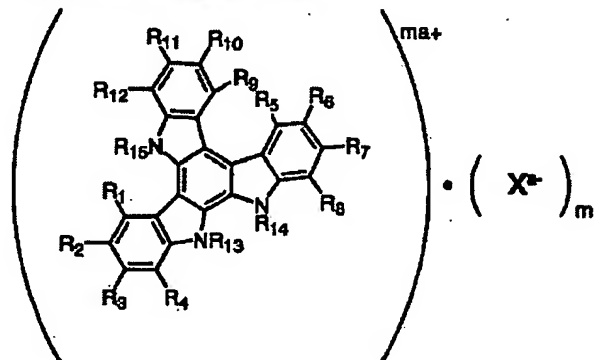
【解決手段】 対向する陽極と陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層がインドール誘導体三量体（具体的には、カルボキシル基置換インドール類、スルホン酸基置換インドール類、シアノ基置換インドール類、ニトロ基置換インドール類、アミド基置換インドール類、ハロゲン基置換インドール類などが実用上好ましく、シアノ基置換インドール類、カルボキシル基置換インドール類、スルホン酸基置換インドール類が特に好ましい。）を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極と陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層がインドール誘導体三量体を含有することを特徴とする有機電界発光素子*

*子。

【請求項2】 インドール誘導体三量体が、
【化1】

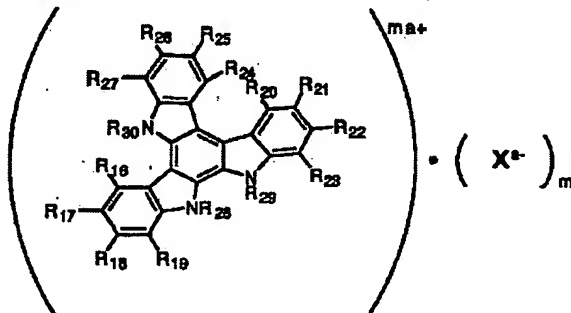


(1)

(上記式中、 $R_1 \sim R_{15}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数20 2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、 X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、

フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。)である請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 インドール誘導体三量体が、
【化2】



(2)

(上記式中、 $R_{17} \sim R_{30}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数20 2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれ

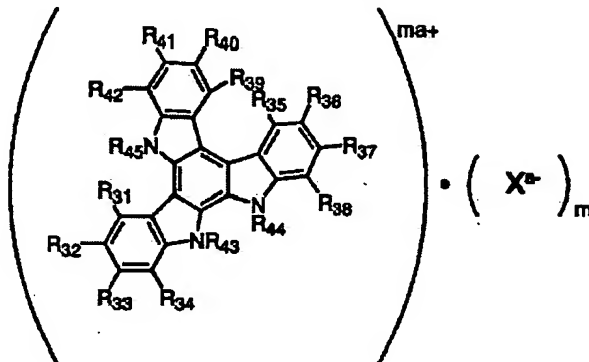
た置換基で示され、 $R_{17} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基またはハロゲン基から選ばれた基である。また X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整

3

4

数であり、mはドーブ率であり、その値は0～3. 0である。)である請求項1または2記載の有機電界発光素子。

*【請求項4】 インドール誘導体三量体が、
【化3】

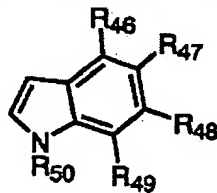


(3)

(上記式中、R₃₁～R₄₅は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基で示され、R₃₁～R₄₅のうち少なくとも1つがスルホン酸基またはカルボキシル基である。またX^{a-}

※^{a-}は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mはドーブ率であり、その値は0～3. 0である。)である請求項1～3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 インドール誘導体三量体が
【化4】



(4)

(上記式中、R₄₆～R₅₀は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。)で示される少なくとも一種のインドール誘導体を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られたインドール誘導体三量体であることを特徴

とする請求項1～4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 インドール誘導体三量体が積層構造であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 有機層が少なくとも1層の発光層であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 有機層に少なくとも1層の正孔輸送層を含有する請求項7記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 有機層に少なくとも1層の電子輸送層を含有する請求項7または8記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機層にインドール

誘導体三量体を含む有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】硫化亜鉛などの無機化合物を用いた無機エレクトロルミネッセンス素子は、自発光型のため液晶ディスプレイ（LCD）に比べて視野角が広く、高コントラストなどの利点を持っているが、カラー化が進まず、また製造工程が複雑で、駆動電位も高いという課題がある。

【0003】一方、有機化合物を用いたアントラセンなどの発光材料は、古くから研究されているが、高電圧を印加する割には輝度や発光効率が低く、安定性も低いものであった。

【0004】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた電界発光素子の開発が行われるようになった。1987年には米国イーストマンでは8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層と芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層の2層積層型構造の有機電界発光素子（有機EL素子）を開発し（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の改善がなされたが、安定性（駆動寿命）などに課題を残している。

【0005】上記の様な低分子有機化合物を用いた電界発光素子の他にも、有機発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）（Nature, 347巻, 539頁, 1990年他）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレンビニレン〕（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁他）、ポリ（3-アルキルチオフェン）（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁他）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）の開発も報告されているが、高輝度化、高効率化、長寿命化、低コスト化などの実用的な材料は少ない。

【0006】一方、インドール誘導体であるインドール-5-カルボニトリル、インドール-5-カルボン酸をアセトニトリル中において電解酸化重合する方法[Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1241-1248 (2000)]により電極上にインドール誘

導体三量体を形成することが報告されており、これら化合物が蛍光性を有することが報告されており、有機エレクトロルミネッセンスへの応用の可能性も記載されているが、具体的な素子、その構成及び製造方法についての記載はない。

【0007】また、インドールがすべて同一方向を向いて結合している対称型トリインドール誘導体（特開2001-261680号公報）やそれらからなるポリマー（特開2001-288239号公報）が提案されている。これらの化合物の有機エレクトロルミネッセンスへの応用の可能性も記載されているが、具体的な素子、その構成及び製造方法についての記載はない。また、対称型のため平面性が高く、そのためアモルファス性が十分とはいえず、薄膜化などに課題がなお残っている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の諸々の問題を解決するためになされたものであり、容易に薄膜化が可能であり、発光性及び電荷輸送性に優れたインドール誘導体三量体を用いた発光の均一性、安定性、高輝度、及び低消費電力性に優れた有機電界発光素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、インドール誘導体三量体を含有する有機層がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。すなわち、本発明は、対向する陽極と陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層がインドール誘導体三量体を含有することを特徴とする有機電界発光素子である。また、インドール誘導体三量体が積層構造であるとより高性能を示す。

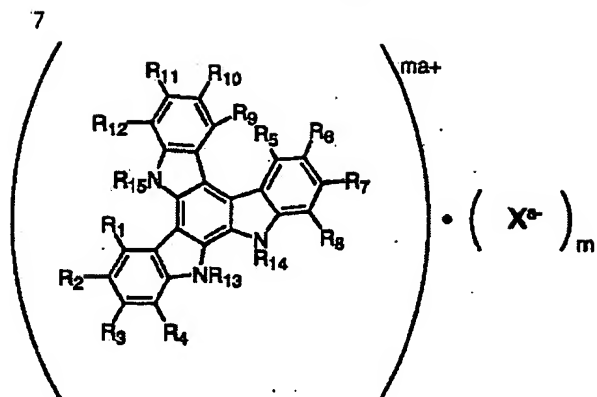
【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について詳細に説明する。

【0011】本発明の対向する陽極と陰極間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層を構成するインドール誘導体三量体は、発光層を形成する発光材料としてもまた正孔輸送層や電子輸送層などの電荷輸送材料としても用いることができる。

【0012】インドール誘導体三量体としては、

【化5】

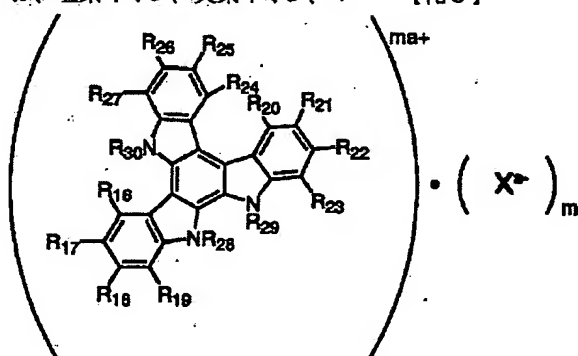


(上記式中、 $R_1 \sim R_{15}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。また、 X^{a-} は、塩素イオン、臭素イオン、*

*ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンズルホン酸イオン、p-トルエンズルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンズルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 m はドーブ率であり、その値は0～3.0である。)が例示される。

【0013】好ましくは、

【化6】

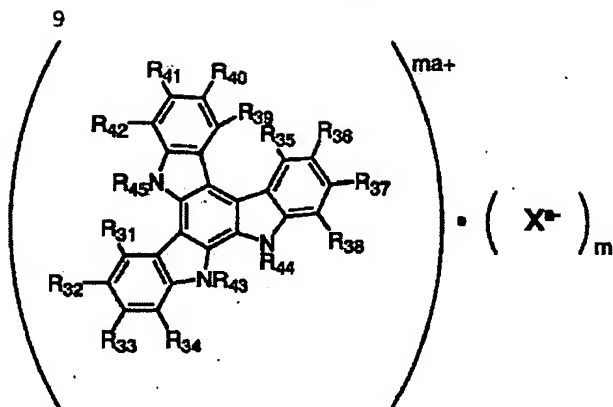


(上記式中、 $R_{16} \sim R_{30}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基で示され、 $R_{16} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基またはハロゲン基か

ら選ばれた基である。また X^{a-} は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンズルホン酸イオン、p-トルエンズルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンズルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 m はドーブ率であり、その値は0～3.0である。)で示されるインドール誘導体三量体及び、

【0014】

【化7】



(3)

(上記式中、 $R_{31} \sim R_{45}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基で示され、 $R_{31} \sim R_{45}$ のうち少なくとも1つがスルホン酸基またはカルボキシル基である。また X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオ*

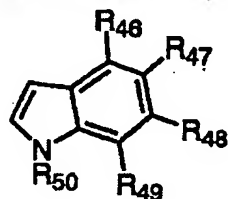
* 価数を表し、1～3の整数であり、mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。)で示されるインドール誘導体三量体などが挙げられる。

【0015】これらのインドール誘導体三量体のうち、カルボキシル基置換インドール三量体類、スルホン酸基置換インドール三量体類、シアノ基置換インドール三量体類、ニトロ基置換インドール三量体類、アミド基置換インドール三量体類、ハロゲン基置換インドール三量体類、ジシアノビニル基置換インドール三量体類などが実用上好ましく、カルボキシル基置換インドール三量体類、スルホン酸基置換インドール三量体類などの酸性基を有する三量体は、水溶性であるため溶媒として水を使用できるため、素子形成が容易であり、人体及び環境への安全性の面からも特に好ましく用いることができる。

【0016】本発明で用いられるインドール誘導体三量体は、化学的合成及び電気化学的合成などの各種合成法によって得られるインドール誘導体三量体を用いることができる。

【0017】本発明では、特に、下記一般式(4)

【化8】



(4)

(上記式中、 $R_{46} \sim R_{50}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基

及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。)で示される少なくとも一種のインドール誘導体を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られるインドール誘導体三量体が好ましく用いられる。

【0018】前記のインドール誘導体三量体の合成法で用いられる一般式(4)で示されるインドール誘導体は、具体的には、4-メチルインドール、5-メチルインドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール

ル、4-エチルインドール、5-エチルインドール、6-エチルインドール、7-エチルインドール、4-n-プロピルインドール、5-n-プロピルインドール、6-n-プロピルインドール、7-n-プロピルインドール、4-iso-プロピルインドール、5-iso-プロピルインドール、6-iso-プロピルインドール、7-iso-プロピルインドール、4-n-ブチルインドール、5-n-ブチルインドール、6-n-ブチルインドール、7-n-ブチルインドール、4-sec-ブチルインドール、5-sec-ブチルインドール、6-sec-ブチルインドール、7-sec-ブチルインドール、4-t-ブチルインドール、5-t-ブチルインドール、6-t-ブチルインドール、7-t-ブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4-メトキシインドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-エトキシインドール、6-エトキシインドール、7-エトキシインドール、4-n-プロポキシインドール、5-n-プロポキシインドール、6-n-プロポキシインドール、7-n-プロポキシインドール、4-iso-プロポキシインドール、5-iso-プロポキシインドール、6-iso-プロポキシインドール、7-iso-プロポキシインドール、4-n-ブトキシインドール、5-n-ブトキシインドール、6-n-ブトキシインドール、7-n-ブトキシインドール、4-sec-ブトキシインドール、5-sec-ブトキシインドール、6-sec-ブトキシインドール、7-sec-ブトキシインドール、4-t-ブトキシインドール、5-t-ブトキシインドール、6-t-ブトキシインドール、7-t-ブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸、インドール-5-カルボン酸、インドール-6-カルボン酸、インドール-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸、インドール-5-スルホン酸、インドール-6-スルホン酸、インドール-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール-5-スルホン酸メチル、インドール-6-スルホン酸メチル、インドール-7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-カルボニトリ

ル、インドール-5-カルボニトリル、インドール-6-カルボニトリル、インドール-7-カルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4-ニトロインドール、5-ニトロインドール、6-ニトロインドール、7-ニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4-カルバモイルインドール、5-カルバモイルインドール、6-カルバモイルインドール、7-カルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4-フルオロインドール、5-フルオロインドール、6-フルオロインドール、7-フルオロインドール、4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、7-クロロインドール、4-ブロモインドール、5-ブロモインドール、6-ブロモインドール、7-ブロモインドール、4-ヨードインドール、5-ヨードインドール、6-ヨードインドール、7-ヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類、4-ジシアノビニルインドール、5-ジシアノビニルインドール、6-ジシアノビニルインドール、7-ジシアノビニルインドールなどのジシアノビニル基置換インドール類、N-メチルインドール、N-エチルインドール、N-n-プロピルインドール、N-iso-プロピルインドール、N-n-ブチルインドール、N-sec-ブチルインドール、N-t-ブチルインドールなどのN-アルキル基置換インドール類、などを挙げることができる。

【0019】このなかでカルボキシル基置換インドール類、スルホン酸基置換インドール類、シアノ基置換インドール類、ニトロ基置換インドール類、アミド基置換インドール類、ハロゲン基置換インドール類などが実用上好ましく、シアノ基置換インドール類、カルボキシル基置換インドール類、スルホン酸基置換インドール類が特に好ましい。

【0020】前記のインドール誘導体三量体の合成法で用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄9水和物、硫酸第二鉄n水和物、硫酸第二鉄アンモニウム12水和物、過塩素酸第二鉄n水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過沃素酸カリウムなどを挙げることができる。このなかで塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウムが実用上好ましく、その中でも塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄が最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、

また2種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

【0021】前記のインドール誘導体三量体の合成法で用いるインドール誘導体と、酸化剤とのモル比は、インドール誘導体：酸化剤＝1：0.5～100、好ましくは1：1～50で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

【0022】前記のインドール誘導体三量体の合成法で用いる溶媒は、水、有機溶媒が使用できる。有機溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、γ-ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これら溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、γ-ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

【0023】また、前記のインドール誘導体三量体の合成法では水と有機溶媒を共存させて反応させることが特に好ましい。前記インドール誘導体と、水との使用モル比は、インドール誘導体：水＝1：1000～1000：1、好ましくは1：100～100：1で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として計量する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーバントとなる X^{+} が効率良くドーブできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

【0024】前記のインドール誘導体三量体の合成法では、反応時のインドール誘導体の濃度は、溶媒に対して0.01質量%以上、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～30質量%の範囲である。

【0025】本発明で用いられる一般式(1)～(3)で示されるインドール誘導体三量体中の X^{+} はドーバントであり、重合中の酸化剤等によって由来するプロトン酸の陰イオンである。具体的には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスル

ホン酸イオン等の1～3価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ほうフッ化イオンなどの1～2価の陰イオンである。最も好ましいのは塩素イオンなどの1価の陰イオンである。例えば、酸化剤として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーバント X^{+} は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合は、ドーバント X^{+} はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

【0026】前記のインドール誘導体三量体の合成法で得られるインドール誘導体三量体は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーブ型のインドール誘導体三量体であり、ドーバント X^{+} のモル比(ドーブ率)mは0.001～3.0である。酸化剤として過酸化水素またはオゾンを用いるとm＝0となる。有機電界発光素子の導電性などの観点からはドーブ率mは0.001～3.0の方が好ましい。

【0027】N-アルキル基置換インドール誘導体酸量体は、原料にN-アルキル基置換インドール誘導体を用いて三量体化してもよいし、三量体を合成してから公知のアルキル化剤を用いて合成することもできる。

【0028】インドール誘導体三量体は、塗布による有機層の形成のため溶媒への溶解性をより向上する目的及び電荷移動の抑制を防ぐ目的で脱ドーブ処理をしたものを用いることができる。脱ドーブの処理方法としては特に限定されるものではないが、例えば従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーブ工程として公知の方法が用いられる。すなわちアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中にインドール誘導体三量体を懸濁させてドーバント X^{+} を除去する方法、または還元処理により脱ドーブ型のインドール誘導体三量体(すなわち、ドーブ率m＝0)を得る方法が挙げられる。

【0029】脱ドーブ型のインドール誘導体三量体は、再度任意種類、任意の量のドーブ剤による処理により任意のドーバントを任意のドーブ率だけ有するドーブ型のインドール誘導体三量体に容易に変換することができる。例えば、塩素イオン以外の対イオンを有する酸化剤で重合したドーブ型インドール誘導体三量体を、水酸化ナトリウム溶液で脱ドーブして脱ドーブ型のインドール誘導体三量体とした後、それを塩酸水溶液に再ケン濁させることで、塩素ドーブ型インドール誘導体三量体へと誘導することも可能である。このようにして得られた任意のドーバントによりドーブされたインドール誘導体三量体を用いて、本発明の有機電界発光素子の有機層に用いることができる。

【0030】インドール誘導体三量体は、積層構造を有することにより、より有機電界発光素子としての発光性、電荷輸送性能等の諸性能が優れる場合がある。特に、層間隔0.1～0.6nmである積層構造を有していることが好ましい。このような超微細積層構造をもつ

化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。ただし、層間隔が0.1 nm以上で積層構造がより安定となる傾向にあり、また0.6 nm以下で三量体相互間での電子ホッピング伝導がより容易になり、発光特性、電荷輸送能が向上する傾向がある。

【0031】これらのインドール誘導体三量体を有機電界発光素子として用いる場合、その純度が電荷輸送特性や発光特性に影響を与えるため、合成後、再結晶、再沈精製、昇華精製等の精製方法を用いて高純度化をすることが好ましい。

【0032】本発明においてはインドール誘導体三量体を含有する有機層は、(I)インドール誘導体三量体のみからなる層、(II)インドール誘導体三量体と他の正孔輸送層や電子輸送層などの電荷輸送材料とが混合された層、(III)インドール誘導体三量体と他の発光材料とが混合された層、(IV)インドール誘導体三量体と他の電荷輸送材料および他の発光材料とが混合された層、(V)あるいは、これら4つのいずれか1つに更に少なくとも1種類以上の高分子化合物を混合した層、のいずれであってもよい。ここで、他の電荷輸送材料、発光材料を用いるのは、それぞれ電荷輸送特性、発光特性の改善であり、高分子化合物の混合は、成膜性及び膜の強度を改善する効果がある。

【0033】また、インドール誘導体三量体を含有する有機層は、単独で用いてもよいし、これと別の正孔輸送層や電子輸送層などの電荷輸送層、別の発光層、またはその両方と積層してもよい。更にバッファ層などの他の特性を有する有機層を積層して用いることができる。

【0034】インドール誘導体三量体と混合あるいは別の発光層として積層されるのに用いられる発光材料としては固体状態で蛍光を示すものであれば特に限定されるものではない。具体的には、低分子化合物としてはナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ピレン誘導体、ベリレンおよびその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体のアルミニウムなどの金属錯体、芳香族アミン類、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびその誘導体などが挙げられる。また、高分子化合物としては、ポリ(p-フェニレンビニレン) (Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)などが挙げられる。

【0035】具体的な材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、混合配位子アルミニウムキレート錯体(特開平

5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ベリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、特開平2-222484号公報)、ベリレン誘導体(特開平2-189890号公報、特開平3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)、シロール誘導体(日本化学会第70春季年会, 201 02及び201 03, 1996年)などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて各々混合して用いてもよい。

【0036】インドール誘導体三量体と混合あるいは別の正孔輸送層として積層されるのに用いられる正孔輸送材料としては特に限定されるものではない。このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフ

ニル（特開平5-320634号公報）、N、N、N-トリフェニルアミン誘導体（特開平6-1972号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特願平5-290728号）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特願平6-45669号）、ヒドラゾン化合物（特開平2-311591号公報）、シラザン化合物（米国特許第4,950,950号公報）、シラナミン誘導体（特開平6-49079号公報）、ホスファミン誘導体（特開平6-25659号公報）、キナクリドン化合物、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年）、ポリフォスファゼン（特開平5-310949号公報）、ポリアミド（特開平5-310949号公報）、ポリビニルトリフェニルアミン（特願平5-205377）、トリフェニルアミン骨格を有する高分子（特開平4-133065号公報）、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子（Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年）、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート（J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0037】インドール誘導体三量体と混合あるいは別の電子輸送層として積層されるのに用いられる電子輸送材料としては特に限定されるものではない。このような電子輸送材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、シクロペンタジェン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0038】また、インドール誘導体三量体、インドール誘導体三量体及び前記発光材料との混合物、インドール誘導体三量体及び前記正孔輸送材料との混合物、あるいはインドール誘導体三量体及び前記電子輸送材料との

混合物とともに用いられる高分子化合物は特に限定されないが、電荷輸送性、発光性を極度に阻害しないものが好ましく、例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびその誘導体、ポリ（2,5-チエニレンビニレン）およびその誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン類、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、アクリル/スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン/マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。またこれらの高分子化合物は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

【0039】なお、ここでポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびその誘導体、ポリ（2,5-チエニレンビニレン）およびその誘導体は上記の電荷輸送性化合物としての作用も有する。

【0040】高分子化合物の使用割合は、特に限定されるものではないが前記のインドール誘導体三量体、あるいは前記インドール誘導体三量体及び電荷輸送材料との混合物、100質量部に対して、0.01~10000質量部、好ましくは1~10000質量部が用いられる。

【0041】インドール誘導体三量体を含有する有機層は、真空蒸着法あるいは該インドール誘導体三量体と溶媒などからなる組成物から形成する方法が用いられる。溶液から形成する場合は、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、カーテンフローコート法、リバースコート法、キスコート法、ファンテンコート法、ロッドコート法、エアドクターコート法、ナイフコート法、ブレードコート法、スクリーンコート法などの塗布法、スプレーコート法、インクジェット法などの噴霧法、ディップなどの浸漬法などの公知の方法を用いることができる。他の発光材料、電荷輸送材料あるいは高分子化合物と混合する場合は、予め混合しておいて上記の方法で成膜してもよいし、真空蒸着法の場合は、別々の蒸着源から共蒸着してもよい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、常温~250℃、さらに40

～150℃の温度で熱処理することが好ましい。また、熱処理する場合は、減圧下あるいは不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

【0042】本発明のインドール誘導体三量体を含有する有機層を塗布法によって、成膜する場合に用いる組成物の溶媒は、インドール誘導体三量体、インドール誘導体三量体及び発光材料の混合物、インドール誘導体三量体及び電荷輸送材料の混合物あるいはこれらに高分子化合物を混合したものを溶解あるいは分散させるものであれば特に限定されず、水や有機溶媒が用いられる。有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン類、イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルプロピレングリコール、エチルプロピレングリコールなどのプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンなどのピロリドン類、ジメチルスルオキシドなどが好ましく用いられる。特にインドール誘導体三量体への溶解性の点で水、メタノール、イソプロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンがより好ましい。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また任意の割合で混合して用い*

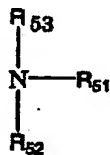
＊てもよい。

【0043】インドール誘導体三量体、前記インドール誘導体三量体及び発光材料の混合物、前記インドール誘導体三量体及び電荷輸送材料の混合物、あるいはこれらに高分子化合物を混合した混合物の使用割合は、溶媒100質量部に対して0.01～20質量部、好ましくは0.1～10質量部である。インドール誘導体三量体の割合が20質量部以上では溶解性低く、膜の平滑性が低く、0.01質量部以下では成膜性が低下して発光特性が低下する傾向にある。

【0044】また、インドール誘導体三量体を溶液から塗布する場合、その組成物に塩基性化合物を添加することにより、インドール誘導体三量体を脱ドーブし、インドール誘導体三量体の溶媒への溶解性をより向上させる効果がある。またカルボキシル基置換インドール三量体類、スルホン酸基置換インドール三量体類の場合、スルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上する。塩基性化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

【0045】塩基性化合物として用いられるアミン類の構造式を下式に示す。

【化9】

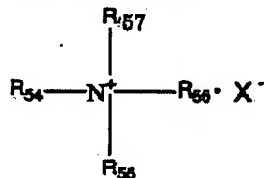


(5)

式中、 $R_{51} \sim R_{53}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ($C_1 \sim C_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表す。 ※

※【0046】本発明の塩基性化合物として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下式に示す。

【化10】



(6)

式中、 $R_{54} \sim R_{57}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ($C_1 \sim C_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH 、 $CONH_2$ または NH_2 を表す； X^- は OH^- 、 $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \cdot (COO)_2^{2-}$ 、または $R'COO^-$ [式中、 R' は炭素数1～3 ($C_1 \sim C_3$) のアルキル基である] を表す。

【0047】環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピベラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0048】環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する

誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシ化合物などが好ましく用いられる。

【0049】無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

【0050】塩基性化合物は2種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 NH_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_3 、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 NH_3 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 NH_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類=1/10~10/0が好ましい。

【0051】塩基性化合物の使用割合は、溶媒100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、より好ましくは0.1~5質量部である。塩基性化合物の割合が10質量部以下の時、溶解性と発光特性が共に優れるなど好ましい。

【0052】本発明の組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤等の架橋剤、コロイダルシリカ、界面活性剤、保存安定剤、接着助剤、染料、顔料などを添加することができる。

【0053】本発明のインドール誘導体三重体を含む有機層の膜は、膜厚1nm~10000nm、好ましくは5nm~1000nm、さらに好ましくは10nm~500nmに成膜が可能である。

【0054】本発明の有機電界発光素子の支持体は、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の上に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を付与する方法も好ましい方法の一つである。

【0055】本発明の有機電界発光素子における電極について以下に述べる。陽極は、支持体上に形成されるものであり、有機発光層への正孔注入が行われる。陽極としては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボン

ブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極は基板と同一でもよい。また、さらには上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0056】陰極は、有機発光層への電子の注入が行われる。陰極として用いられる材料は、前記陽極に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が用いられる。一対の電極のうち透明、または半透明な電極としてはガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明電極を形成する。これを陽極とする。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド膜(ITO膜)、酸化スズ膜(NESA膜)、Au、Pt、Ag、Cu等の薄膜が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【0057】本発明の有機電界発光素子の構造について以下に述べる。素子の構造は公知の構造をとることができる。例えば、陽極/発光層/陰極(／は層を積層したことを示す)、陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/(電荷輸送材料と発光材料との混合物層)/陰極、あるいは陽極/正孔輸送層/(電荷輸送材料と発光材料との混合物層)/陰極の構造をとることができる。また、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層を有する組み合わせの構造をとることもできるし、発光層と陰極との間に電子輸送層を有する組み合わせの構造をとることもできる。更に、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。

【0058】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】なお、インドール誘導体三重体合成例にお

いて、元素分析測定は、サーモクエスト社製 EA1110で測定した。導電率測定は、三菱化学製ロレスター計MCP-T350（4端子法：電極間距離1mm）で測定した。さらに、X線回折解析（XRD）は、理学電機株式会社製RINT-1100（管球：CuK α X線）で測定した。

【0060】合成例1

インドール-5-カルボン酸三量体の合成

200mlの三口フラスコにアセトニトリル10mlを入れ、インドール-5-カルボン酸1.42gを溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル40mlに対して、無水塩化第二鉄16.2g、水5.4gを溶解して10分間攪拌した。次に、インドール-5-カルボン酸水溶液に30分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、60℃で10時間攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら薄黄色から淡緑色に変化し、そのpHは1以下であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボン酸、（インドール-5-カルボン酸三量体）1.12g（収率79%）を得た。得られた三量体を鋸削成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.41S/cmであった。元素分析の結果は（C $_{24}$. . . H $_{14}$. . . N $_{1}$. . . O $_{3}$. . . Cl $_{1}$. . . ）であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48nmであった。

【0061】合成例2

インドール-5-カルボニトリル三量体の合成

合成例1においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-カルボニトリルを使用する以外は合成例1と同様な方法で重合を行った。緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボニトリル、（インドール-5-カルボニトリル三量体）1.22g（収率86%）を得た。得られた三量体を鋸削成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.50S/cmであった。元素分析の結果は（C $_{24}$. . . H $_{14}$. . . N $_{1}$. . . Cl $_{1}$. . . ）であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.44nmであった。

【0062】合成例3

脱ドーブ状態のインドール-5-カルボニトリル三量体の合成

合成例7にて合成したインドール-5-カルボニトリル三量体1.00gを、1Mアンモニア水中で分散させ、1時間攪拌した。攪拌後、桐山漏斗で吸引濾過し、水、次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、黒色の脱ドーブ

状態のインドール-5-カルボニトリル三量体0.95gを得た。得られた三量体を鋸削成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.04S/cm以下であった。元素分析の結果は（C $_{24}$. . . H $_{14}$. . . N $_{1}$. . . ）であった。

【0063】組成物1

上記合成例1の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボン酸、（インドール-5-カルボン酸三量体）0.5質量部をジメチルホルムアミド100質量部に室温で攪拌溶解し組成物を調製した。

【0064】組成物2

インドール-5-カルボン酸三量体5質量部、アンモニア1質量部を水100質量部に室温で攪拌溶解し組成物を調製した。

【0065】組成物3

インドール-5-カルボニトリル三量体1質量部、N-メチルピロリドン100質量部に室温で攪拌溶解し組成物を調製した。

【0066】組成物4

脱ドーブ状態のインドール-5-カルボニトリル三量体3質量部、N-メチルピロリドン100質量部に室温で攪拌溶解し組成物を調製した。

【0067】＜素子の作成と評価＞

実施例1

スパッタリングにより400nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、4, 4'-ビス（3-メチル-ジフェニルアミノ）ビフェニル（以下TPDということがある。）を蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、組成物1をスピンコート（500rpm×5sec+2000rpm×60sec）し、150℃で10分間乾燥し、50nmの厚みで成膜した。更に、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾールを50nmの厚さで蒸着した。なお、有機物の蒸着は0.1~0.2nm/sの速度で行なった。最後に、その上に陰極としてマグネシウム-銀合金（Mg:Ag=9:1質量比）を150nmの厚みで蒸着して有機電界発光素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 8×10^{-6} Torr以下であった。この素子に13.0Vの電圧を印加したところ、約100mA/cm 2 の電流が流れ、均一なEL発光が観察された。発光スペクトルのピークは440nmであり、発光色は青色であった。

【0068】実施例2

スパッタリングにより400nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、組成物2をスピンコート（500rpm×5sec+2000rpm×60sec）し、150℃で10分間乾燥し、50nmの厚みで成膜した。更に、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチ

ルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを50nmの厚さで蒸着した。なお、有機物の蒸着は0.1~0.2nm/sの速度で行なった。最後に、その上に陰極としてマグネシウム-銀合金(Mg:Ag=9:1質量比)を150nmの厚みで蒸着して有機電界発光素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 8×10^{-6} Torr以下であった。この素子に13.0Vの電圧を印加したところ、約110mA/cm²の電流が流れ、均一なEL発光が観察された。発光スペクトルのピークは440nmであり、発光色は青色であった。

【0069】実施例3

スパッタリングにより400nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、4,4'-ビス(3-メチル-ジフェニルアミノ)ビフェニル(以下TPDということがある。)を蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、組成物3をスピコート(500rpm×5sec+2000rpm×60sec)し、150℃で10分間乾燥し、50nmの厚みで成膜した。最後に、その上に陰極としてマグネシウム-銀合金(Mg:Ag=9:1質量比)を150nmの厚みで蒸着して有機電界発光素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 8×10^{-6} Torr以下であった。この素子に13.0Vの電圧を印加したところ、約95mA/cm²の電流が流れ、均一なEL発光が観察された。発光スペクトルのピークは440nmであり、発光色は青色であった。

【0070】実施例4

スパッタリングにより400nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、4,4'-ビス(3-メチル-ジフェニルアミノ)ビフェニル(以下TPDということがある。)を蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、組成物4をスピコート(500rpm×5sec+2000rpm×60sec)し、150℃で10分間乾燥し、50nmの厚みで成膜した。更に、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを50nmの厚さで蒸着した。なお、有機物の蒸着は0.1~0.2nm/sの速度で行なった。最後に、その上に陰極としてマグネシウム-銀合金(Mg:Ag=9:1質量比)を150nmの厚みで蒸着して有機電界発光素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて 8×10^{-6} Torr以下であった。この素子に13.0Vの電圧を印加したところ、約90mA/cm²の電流が流れ、均一なEL発光が観察された。発光スペクトルのピークは440nmであり、発光色は青色であった。

【0071】

【発明の効果】本発明の発光材料を用いた有機電界発光素子は、発光性の均一性、高輝度、安定性、低消費電力性に優れた特性を有し、バックライトとしての面上光源やフラットパネルディスプレイ等の表示材料として使用することができる。